

MENU **SEARCH** **INDEX** **DETAIL** **BACK**

5 / 5

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-117317

(43)Date of publication of application : 14.05.1993

(51)Int.Cl.

C08F 10/00

C08F 2/34

C08F 4/658

(21)Application number : 03-282556

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 29.10.1991

(72)Inventor : MIYOSHI NORIHIRO
SHIRAISHI HIROYUKI
KAWAI SEIJI
KOGA HIDEAKI**(54) PRODUCTION OF OLEFINIC POLYMER****(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain the subject polymer reduced in the adhesion of the polymer to a polymerization tank and in the generation of fish-eyes and fine powder and having a high bulk density and an excellent flowing property by (co) polymerizing an olefin in the presence of a specific catalyst in a gas phase.

CONSTITUTION: An olefin such as ethylene is (co)polymerized in the presence of a catalyst comprising (A) a preliminarily polymerized solid catalyst component and (B) an organic Al compound to obtain the objective-polymer. The preliminarily polymerized solid catalyst component A is produced by preliminarily polymerizing ethylene on a catalyst component which comprises Ti, Mg, a halogen and an electron-donating compound and which is immobilized on a porous polymer such as polystyrene, the ratio between the ethylene and the component (hereinafter referred to the immobilized component) immobilized on the porous polymer being 50-200g: 1g, in a polymerization rate of 3g/g of the immobilized component.hr until the content of the preliminarily polymerized ethylene polymer reaches 5g/g of the immobilized product, and the intrinsic viscosity $[\eta]$ of the pre-polymer measured in 135° C tetralin being 0.5-2.5dl/g.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.02.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2682305

[Date of registration] 08.08.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-117317

(43)公開日 平成5年(1993)5月14日

(51)Int.Cl. ¹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 10/00				
2/34	M C G	7442-4 J		
4/658	M F G	9053-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 11 頁)

(21)出願番号	特願平3-282556	(71)出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22)出願日	平成3年(1991)10月29日	(72)発明者	三好 徳弘 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
		(72)発明者	白石 寛之 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
		(72)発明者	河合 清司 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 諸石 光▲ひろ▼ (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 オレフィン重合体の製造方法

(57)【要約】

【構成】 チタン、マグネシウム、ハロゲン及び電子供与性化合物をスチレンジビニルベンゼン共重合体に固定化し、エチレンを2.6g/g固定化成分・hrで7.8g加え、次いで16.7g/g固定化成分・hrで9.9g加えた。エチレン予備重合量は100g/g固定化成分、 $[\eta]$ は2.1であった。この予備重合体と有機アルミニウム化合物とからなる触媒を用いて連続式流動床気相重合設備によりエチレンとブテン-1をランダム共重合させた。

【効果】 重合槽への付着、フィッシュアイ、微粉が少くかつ高密度が高く、流動性の良好なオレフィン重合体を製造することができた。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 A) 少なくともチタン、マグネシウム、ハロゲン及び電子供与性化合物からなる触媒成分を多孔質ポリマー物質に固定化させた固体触媒成分であって、

(a) 予め多孔質ポリマー物質に固定化された成分（以下固定化成分と言う）1g当たりエチレンを50～200g予備重合し、

(b) 該予備重合に当たり少なくともエチレンの予備重合量が5g/g固定化成分に達するまでは3g/g固定化成分・hr以下の速度で予備重合を行い、

(c) かつその予備重合体の135℃テトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が0.5dl/g～2.5dl/gの範囲である予備重合された固体触媒成分と、

B) 有機アルミニウム化合物、

とからなる触媒を用いて気相中でオレフィンを単独重合または共重合するオレフィン重合体の製造方法。

【請求項2】 請求項1記載の固体触媒成分が一般式 $Ti(OR^1)_X$ 、 X_{1-a} 、 (R^1) は炭素数が1～20の炭化水素基、 X はハロゲン原子、 a は $0 < a \leq 4$ の数字を表わす。）で表わされるチタン化合物を、 $Si-O$ 結合を有する有機ケイ素化合物および多孔質ポリマーの存在下に、有機マグネシウム化合物で還元して得られる固体生成物を、エステル化合物で処理した後、四塩化チタン又は四塩化チタンと電子供与性化合物との混合物と反応させて得られる三価チタン含有触媒成分であり、かつ、組成式 $Mg_xTi_y(OR)_zX_w[ED]_v$ 、（式中、 R は炭素数1～20の炭化水素基、 X はハロゲン、 ED は電子供与性化合物であり、 m, n, p, q は $1 \leq m \leq 5$ 、 $0 < n \leq 5$ 、 $5 \leq p \leq 106$ 、 $0.2 \leq q \leq 2$ を満足する数である）で表わされる請求項1記載のオレフィン重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、気相重合プロセスにおいて遷移金属当りの活性が極めて高い固体触媒成分を用い、フィッシュアイ（加工製品化された重合体の外観をそこなうゲル）が少なく、高密度が高く、微粉の少ない流動性良好なオレフィン重合体を製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 オレフィン重合体を製造する場合に使用する触媒の活性（単位触媒当りの重合量）、特に遷移金属当りの活性が高いことは、重合後に得られた重合体から触媒残渣を除去する必要がなく、重合体の製造工程を簡略化し得るので工業的に極めて利用価値が高い。一方、操業の安定性、操業効率の面から重合槽への付着が少ないこと、重合体粉末の高密度が高く、粒度分布が狭く、流動性が良好なこと等が望ましい。また、製品の品質面でフィッシュアイは、加工品の外観、物性を悪化させるためできるだけ少ないことが望ましい。

【0003】 近年、マグネシウム化合物とチタン化合物を含む固体触媒成分がすぐれたオレフィンの高活性重合触媒となりうる事が数多く報告されている（たとえば特公昭50-30102号公報、特公昭57-24361号公報、特開昭61-296007号公報等）。しかし、これらの高活性チーグラ型触媒を用いて気相中でオレフィンの重合を行うと、重合時の発熱が大きくて、生成ポリマーが塊化し重合が困難になる。前記重合時の塊化を防止する方法としてあらかじめ、エチレンおよび/または α -オレフィンを予備重合してから気相中でオレフィンを重合する方法が知られている（たとえば、特開昭48-45284号公報、特開昭59-30806号公報、特公昭52-45749号公報、特公昭60-26407号公報、特公昭61-9964号公報、特公昭64-10532号公報、特表昭61-502061号公報等）。しかしながらこれらの重合方法では得られる重合体粉末の粒子性状が未だ不十分である。

【0004】 一方、生成重合体粉末の粒子性状の改良の為、多孔質無機担体に触媒成分を含浸する方法が開示されている（たとえば、特公昭61-26805号公報、特開昭56-24409号公報、特開昭58-179209号公報等）。しかしながらこれらの方法で流動性良好な高密度の高い重合体粉末かつフィルム成形時フィッシュアイの少ないポリマーが得られるとは言い難い。かかる問題を解決する為に多孔質担体に触媒成分を含浸してからエチレンを予備重合する方法が開示されている（たとえば、特開昭61-87703号公報、特開昭64-16804号公報、特開平1-261404号公報、特開平3-72509号公報等）。しかし、未だ粒子性状、フィッシュアイの点で十分満足できるレベルではない。また、 α -オレフィンを予備重合する方法（たとえば特公昭63-46084号公報、特開昭59-184207号公報、特開平2-51505号公報等）があるが、この場合予備重合槽などへのパウダー付着等の問題で望ましくない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 かかる現状において、本発明は触媒残渣の除去が不必要となるほど遷移金属当りの触媒活性が十分高く、さらに粒子形状が良好で特定量のエチレンが予備重合された触媒を使用することによる、重合槽への付着、フィッシュアイおよび微粉が少なく、かつ高い高密度を有する流動性良好なオレフィン重合体を製造する方法の提供を目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、

A) 少なくともチタン、マグネシウム、ハロゲン及び電子供与性化合物からなる触媒成分を多孔質ポリマー物質に固定化させた固体触媒成分であって、(a) 予め多孔質ポリマー物質に固定化された成分（以下固定化成分と言うことがある）1g当たりエチレンを50～200g

σgが前記範囲より大きい場合には、微粉の重合体粒子あるいは粒径の大きい重合体粒子が発生するという問題がある。更に本発明は特に限定された平均粒径及び粒度分布を有する固体触媒成分を使用することにより、微粉

が少なく成形加工上特に問題のない重合体粒子を提供することを可能にする。

【0011】次に多孔質ポリマー物質に固定化する少なくともチタン、マグネシウム、ハロゲン及び電子供与性化合物からなる触媒成分について具体的に説明する。本発明の触媒成分のチタン/マグネシウムの原子比は0.02~1.0、好ましくは0.05~0.2、ハロゲン/マグネシウムの原子比は、1.8~10、好ましくは2.0~5.0、電子供与性化合物/チタンのモル比は、0.1~5、好ましくは0.2~2である。かかる触媒成分を製造する方法としては、例えば特公昭58-21922号、特開昭59-126402号、特公昭35-495号、特開昭46-4393号、特公昭46-31330号、特開昭47-42283号、特開昭49-86483号、特公昭57-24361号、特開昭61-218606号、特公昭39-12105号、特公昭43-13050号、特公昭46-34092号、特公昭46-34098号、特公昭47-41676号、特公昭55-23561号公報等に開示された方法を挙げることができる。

【0012】次に、触媒成分を多孔質ポリマー物質に固定化させる方法としては、粉碎等の機械的方法或いはスラリー状態での化学的方法が用いられるが、粒子性状の点から後者の方法が好ましい。かかる方法の具体例としては、例えば特開昭52-42585号、特開昭54-148093号、特開昭56-47407号、特開昭59-230006号、特開昭61-37803号、特開昭62-256802号、特開昭63-289004号、特開平1-115909号、特開平3-72509号公報等に開示されているシリカゲル等の多孔質物質に触媒成分を含浸させる方法を応用することができる。これらの方法の例としては、(1) 多孔質ポリマー物質をグリニャール試薬等の有機マグネシウム化合物で処理した後TiCl₄等で処理する方法、(2) 多孔質ポリマー物質をグリニャール試薬等の有機マグネシウム化合物で処理した後ハロゲン化剤および/またはアルコール類と反応させ、TiCl₄等のチタン化合物で処理する方法、(3) ハロゲン化マグネシウム化合物および/またはアルコキシマグネシウム化合物をアルコール類、エーテル類等の各種ドナーで溶解させた後TiCl₄等と錯化させ、これを多孔質ポリマー物質に含浸させる方法、(4) ハロゲン化マグネシウム化合物および/またはアルコキシマグネシウム化合物をアルコール類、エーテル類等の各種ドナーで溶解させた後、多孔質ポリマー物質に含浸させ、更にTiCl₄等のチタン化合物で処理する方法、(5) 多孔質ポリマー物質の共存下、アルコキシチタン化合物をグリニャール試薬等の有機マグネシウム化合物で還元した後、エーテル化合物と四塩化チタンとの混合物で処理する方法等を挙げることができる。

【0013】これらの方法のうち好ましくは上記(5)で例示した方法を用いることができ、さらに好ましくはSi-O結合を有する有機ケイ素化合物及び多孔質ポリマー物質の共存下、アルコキシチタン化合物をグリニャール試薬等の有機マグネシウム化合物で還元して得られる固体生成物を、エステル化合物で処理した後エーテル化合物と四塩化チタンとの混合物で処理する方法を用いることができる。多孔質ポリマー物質に固定化させる触媒成分の量は固体触媒成分中の含有量として1~70重量%、好ましくは3~60重量%、特に好ましくは5~55重量%である。多孔質ポリマー物質に固定化させる触媒成分の量が多過ぎると重合体の粒子性状が悪化し、逆に少な過ぎると固体触媒成分当りの活性が低下する。

【0014】本発明において使用される触媒成分の合成に用いられるチタン化合物は一般式Ti(OR¹)_aX_b。(R¹は炭素数が1~20の炭化水素基、Xはハロゲン原子、a及びbは0≤a≤4、0≤b≤4で且つa+b=8または4で表わされる数字である。)で表わされる。具体的には三塩化チタン、エトキシチタンジクロライド、ブトキシチタンジクロライド、四塩化チタン、エトキシチタントリクロライド、ブトキシチタントリクロライド、フェノキシチタントリクロライド、ジブトキシチタンジクロライド、ジフェノキシチタンジクロライド、トリブトキシチタンクロライド、テトラエトキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラフェノキシチタン等が好適に使用できる。

【0015】次にマグネシウム化合物を用いる場合には次のものが用いられる。マグネシウム-炭素結合やマグネシウム-水素結合を持った還元能を有する化合物としては、例えばジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、エチルマグネシウムクロライド、ブチルマグネシウムクロライド、ヘキシルマグネシウムクロライド、ブチルエトキシマグネシウム、ブチルマグネシウムハイドライド等が好適に用いられる。これらマグネシウム化合物は、有機アルミニウム化合物との錯化合物の形態で用いてもよい。一方、還元能を持たないマグネシウム化合物としては、マグネシウムジクロライド、マグネシウムジプロマイド等のジハロゲン化マグネシウム、メトキシマグネシウムクロライド、エトキシマグネシウムクロライド、ブトキシマグネシウムクロライド、フェノキシマグネシウムクロライド、ジエトキシマグネシウム、ジブトキシマグネシウム、ジフェノキシマグネシウム等のアルコキシマグネシウム化合物、ラウリル酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウム等のマグネシウムのカルボン酸塩等が好適に用いられる。

【0016】これら還元能を持たないマグネシウム化合物は、予め或いは固体触媒の調製時にグリニャール試薬等の有機マグネシウム化合物から公知の方法で合成したものでよい。また、還元反応試薬として有機アルミニ

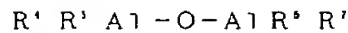
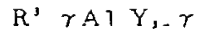
ウム化合物を用いる場合には一般式、 $AlR^1_c Y_{3-c}$ (R^1 は炭素数 1~20 の炭化水素基、 Y はハロゲン原子、 c は $1 \leq c \leq 3$ の数字を表わす) で表わされる有機アルミニウム化合物を用いることができる。具体的には、エチルアルミニウムセスキクロリド、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジ- n -プロピルアルミニウムクロリド、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、エチルジシクロヘキシルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム、ジエチルアルミニウムハイド

10 ライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジエチルアルミニウムアイオダイドなどをあげる事ができる。
【0017】固体触媒成分中に公知の電子供与性化合物を添加してもよい。かかる電子供与性化合物としてはアルコール、エーテル、エステル等が挙げられる。アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、ドデカノール、オクタデシルアル

20 コール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、クミルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素数 1 ないし 18 のアルコールが好ましい。エーテル化合物としては、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジアミルエーテル、ジ- i -s-o-アミルエーテル、ジネオペンチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジオクチルエーテル、メチルブチルエーテル、メチル- i -s-o-アミルエーテル、エチル- i -s-o-ブチルエーテルなどのジアルキルエーテルが好ましい。
【0018】エステル化合物としては、モノおよび多価

30 のカルボン酸エステルであり、脂肪族カルボン酸エステル、オレフィンカルボン酸エステル、脂環式カルボン酸エステル、芳香族カルボン酸エステルが用いられる。具体例としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸フェニル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸エチル、吉草酸エチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸ブチル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、アニス酸エチル、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジブチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル、フタル酸モノエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸メチルエチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジプロピル、フタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジヘブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジフェニル等が好ましい。

40 【0019】本発明において、上述した固体触媒成分と組合せて使用する有機アルミニウム化合物は、少なくとも分子内に 1 個の Al -炭素結合を有するものである。代表的なものを一般式で下記に示す。



ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は炭素数が 1~8 個の炭化水素基、 Y はハロゲン、水素またはアルコキシ基を表す。 γ は $2 \leq \gamma \leq 3$ で表わされる数字である。

【0020】有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムクロライド等のジアルキルアルミニウムハライド、トリアルキルアルミニウムとジアルキルアルミニウムハライドの混合物、テトラエチルジアルモキサン、テトラブチルジアルモキサン等のアルキルアルモキサンが例示できる。これら有機アルミニウム化合物のうち、トリアルキルアルミニウム、トリアルキルアルミニウムとジアルキルアルミニウムハライドの混合物、アルキルアルモキサンが好ま

20 しく、とりわけトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムクロライドの混合物およびテトラエチルジアルモキサンが好ましい。
【0021】有機アルミニウム化合物の使用量は、気相中でオレフィンと単独重合または共重合する際には固体触媒成分中のチタン原子 1 モル当り 1~1000 モルのごとく広範囲に選ぶことができるが、特に 5~600 モルの範囲が好ましい。本発明の少なくともチタン、マグネシウム、ハロゲンおよび電子供与性化合物からなる触媒成分を多孔質ポリマー物質に固定化した固体触媒成分を予備重合する方法は、有機アルミニウム化合物及び、エチレンを接触させて行う。ここで用いられる有機アルミニウム化合物としては、オレフィン重合に用いることのできる先述の有機アルミニウム化合物の中から適宜選ぶことができる。予備重合体の分子量を制御する為に、電子供与体や水素などを共存させてもよい。またジエチル亜鉛などの有機金属を連鎖移動剤として用いてもよく、また α -オレフィンを少量共存させることもできる。

40 【0022】本発明の固体触媒成分を予備重合する方法は、スラリー状態で行うのが好ましい。スラリー化するのに用いる溶媒としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。スラリー濃度は 0.001~0.5 g 固体/ml 溶媒、特に 0.01~0.3 g 固体/ml 溶媒が好ましい。重合槽内の攪拌は粒子が浮遊する状態で、すなわち攪拌速度は粒子浮遊限界速度以上で行うのが好ましい。攪拌速度が小さすぎると粒子同志の互着の原因となる。予備重合時の有機アルミニウム化合物の量は、予備重合時の Al/Ti モル比

が0.1~100、好ましくは1~50、特に好ましくは1~10の割合で用いる。予備重合量は、多孔質ポリマー物質に固定化された成分（固定化成分）1g当り50~200g、特に60~150gの範囲で行うことが好ましい。この予備重合量が少なすぎると、気相重合時の塊化を未然に防ぐことが困難となる。また逆に予備重合量が多すぎると、予備重合槽が大きくなり経済的に不利になってくる。予備重合はその予備重合量の少なくとも5gまでは3g/g固定化成分・hr以下の速度で行わねばならず、特に0.3~3.0g/g固定化成分・hrが好ましい。この初期の予備重合量が少なすぎると、気相重合時に高密度の高い流動性良好なパウダーが得られ難い。また初期の予備重合速度が速すぎても、高密度の高い流動性良好なパウダーは得られない。

【0023】上記の如く初期予備重合を行えば、その後は予備重合速度を速くしてもよい。予備重合速度は、予備重合時のAl/Ti比、電子供与体量、予備重合温度、予備重合槽へのエチレンの供給速度等によって制御が可能である。一般には予備重合温度及びエチレンの供給速度で制御するのが好ましい。予備重合の温度は-30~80℃、特に-10~50℃が好ましい。初期予備重合においては、特に-10~30℃が好ましい。エチレンの供給速度は、0.1~100g/g固定化成分・hr、特に0.3~30g/g固定化成分・hrが好ましく、初期予備重合においては上記のごとく、その予備重合量の少なくとも5gまでは3g/g固定化成分・hr以下の速度で、特に0.3~3.0g/g固定化成分・hrが好ましい。

【0024】予備重合体の135℃テトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ は、0.5~2.5dl/gの範囲でなければならない。特に好ましくは1.0~2.3dl/gの範囲である。 $[\eta]$ が高いとフィルム加工した時、フィッシュアイの原因となったり、微細ポリマーの生成原因となる。予備重合体の分子量を制御するには、水素や有機金属などの連鎖移動剤を投入する方法、予備重合温度を制御する方法などがあるが、水素を投入する方法が好ましい。水素の投入は、エチレンの供給前に一括して投入する方法、エチレンの供給と同時に水素の流量を制御しながら投入する方法、エチレンの供給速度を途中で変更する場合には変更直前に水素を追添する方法等、いずれの方法でもよい。水素の投入量は、その予備重合時のエチレン分圧に対し0.1~10倍、特に0.5~5倍の水素分圧となるように制御するのが好ましい。

【0025】本発明は、上記の予備重合した固体触媒成分及び有機アルミニウム化合物とよりなる触媒系を用いて気相中でオレフィンを単独重合または共重合を行うオレフィン重合体の製造法を提案するものである。さらに具体的な重合の態様を以下に示す。各触媒成分を重合槽に供給する方法としては、窒素、アルゴン等の不活性ガ

ス、水素、エチレン、プロピレン等で水分のない状態で供給する以外は、特に制限すべき条件はない。予備重合した固体触媒成分、有機アルミニウム化合物は個別に供給してもよいし、あらかじめ接触させて供給してもよい。重合の条件は重合体が溶融する温度以下、好ましくは20~105℃、特に好ましくは40~95℃の温度範囲、常圧~40kg/cm²の圧力の範囲で重合槽内でモノマーが液化しない条件で実施するのが好ましい。さらに該共重合では最終製品の溶融流動性を調節する目的で、水素を分子量調節剤として添加して重合するのが好ましい。また重合に際して混合ガス中に不活性ガスを共存させてもよいが、その割合が多すぎると生産性が低下する。

【0026】次に本発明に適用できるオレフィンは、炭素数が2以上のものであり、具体例としては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、3-メチルペンテン-1、4-メチルペンテン-1などがあげられるが、本発明は上記化合物に限定されるべき性質のものではない。本発明による重合は、単独重合でも共重合でもいずれも可能である。共重合に際しては2種類、又はそれ以上の種類のオレフィンの混合した状態で接触させることにより、共重合体を得ることができる。また、重合を2段以上に行うヘテロブロック共重合も容易に行うことができる。本発明を実施する気相重合反応器としては特に限定されることはなく、公知の撹拌混合槽型反応器、流動床型反応器、撹拌機付き流動床型反応器等を使用することができる。

【0027】

【実施例】本発明の方法を以下に実施例をあげて、更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例によってのみ限定されるものではない。実施例における重合体の性質は下記の方法によって測定した。

(1) 密度はJIS K-6760に従って求めた。

(2) メルトインデックスはJIS K-6760に従って190℃で測定した。

(3) 高密度はJIS K-6721に従って求めた。

(4) 固有粘度 $[\eta]$ は135℃、テトラリンにポリマーを溶解し、粘度計により測定した。

(5) 重合体粉末の粒度分布測定は、生成した重合体粉末を目開き0.125~1.68mmのJIS標準篩を用いて分級した。次に各篩上に残留するポリマー重量を計り、全ポリマー重量に対するその比率を求め小粒径側から累積した。

【0028】実施例1

(A) 固体触媒成分の合成

撹拌機を備えた内容積200lのSUS製の槽を窒素で置換した後、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体（平均粒径が38μmであり、ボロシメーター測定の結果細孔半径100~5,000Å間における細孔容量（以下dVpと略す。）がdVp=1.05ml/gであつ

た。)を80℃で30分間減圧乾燥したもの9.0kgとトルエン45l、テトラブトキシチタン0.315l(0.92モル)、テトラエトキシシラン3.61(16モル)を投入し30℃で2時間攪拌した。次にブチルマグネシウムクロライドのジエチルエーテル溶液(濃度2.0モル/l)8.1lを槽内の温度を5℃に保ちながら1時間かけて滴下した。滴下終了後5℃で30分間、更に30℃で30分間攪拌した後、室温で固液分離し、トルエン72lで3回洗浄を繰り返した後、トルエン37l及びフタル酸ジイソブチル2.5l(9.3モル)を加え、95℃で1時間反応を行った。反応後固液分離し、トルエン72lで2回洗浄を行った。洗浄終了後、フラスコにトルエン37l、ブチルエーテル0.125l(0.74モル)及び四塩化チタン1.7l(15.5モル)を加え、95℃で3時間反応を行った。反応終了後、95℃で固液分離した後、同温度でトルエン72lで2回洗浄を行った。さらにヘキサン72lで2回洗浄を繰り返した後、乾燥し茶色の固体触媒成分11.0kgを得た。固体触媒成分にはチタン原子が0.37重量%、マグネシウム原子が4.3重量%、フタル酸エステルが1.6重量%含まれていた。

【0029】(B) 固体触媒成分の予備重合

内容積210lの攪拌機付オートクレーブを窒素で置換した後、前記(A)で得られた固体触媒成分1.02kg、ブタン64.7l、トリエチルアルミニウム0.375モルを投入した。次に温度を5℃に設定し、水素を全圧が3.5kg/cm²になるまで加え、更にエチレンを多孔質ポリマー物質に固定化された成分1g当り2.6g/g固定化成分・hrの割合で7.8g加えた。次いで水素を全圧が6.8kg/cm²になるまで加え、更にエチレンを多孔質ポリマー物質に固定化された成分1g当り16.7g/g固定化成分・hrの割合で99g加えた。反応終了後ボタンをフラッシュし、予備重合触媒19.1kgを得た。この予備重合触媒にはエチレンが100g/g固定化成分予備重合され、その固有粘度[η]は2.1であった。

【0030】(C) 重合

上記予備重合触媒を用い連続式流動床気相重合設備を使用してエチレンとブテン-1のランダム共重合を実施した。重合槽を85℃に昇温後、予め減圧乾燥したポリエチレンパウダー60kgを分散剤として投入し、次いでエチレン/ブテン-1/水素のモル比が67/27/6となるように調整した混合ガスを20kg/cm²の圧力下、重合槽内で0.45m/秒の流速となるように循環させた。又、エチレン/ブテン-1/水素のモル比が設定値からずれた場合は、追添することによりモル比を調整した。次いでトリエチルアルミニウム8.2ミリモル/hr、上記予備重合触媒66.5g/hrの流量で槽内へ投入し、エチレン/ブテン-1の流動床気相共重合を連続で24時間行った。重合結果を表1に示す。得

られた重合体の粒子性状は良好であり、重合壁への付着はほとんどなかった。

【0031】(D) フィッシュアイの観察

(C)で得られた重合体を小型インフレーション加工機により、190℃でフィルム加工し厚さ30μmのフィルムにしてフィッシュアイを観察した。フィルム1m²当たり、直径0.2mm以上のフィッシュアイをカウントしたところ、36個であり、この価は製品規格上問題のないものであった。

【0032】比較例1

実施例1(A)で得られた固体触媒成分を用い、予備重合しないで実施例1(C)と同様な方法で重合を行った。その結果、重合槽の内温が急激に上がり、そのために早急に重合を停止した。その時の重合槽には大きなポリマーの塊があった。

【0033】比較例2

(A) 固体触媒成分の予備重合

内容積210lの攪拌機付オートクレーブを窒素で置換した後、実施例1(A)で得られた固体触媒成分1.0kg、ブタン63.2l、トリエチルアルミニウム0.375モルを投入した。次に温度を5℃に設定し水素を全圧が3.5kg/cm²になるまで加え、更にエチレンを多孔質ポリマー物質に固定化された成分1g当り2.8g/g固定化成分・hrの割合で1.4g加えた。次いで水素を全圧が7.0kg/cm²になるまで加え、更にエチレンを15g/g固定化成分・hrの割合で110g加えた。反応終了後ボタンをフラッシュし、予備重合触媒20.0kgを得、106g/g固定化成分のエチレンが予備重合された。

(B) 重合

上記予備重合触媒を用い、実施例1(C)と同様にエチレンとブテン-1のランダム共重合を実施した。重合結果を表1に示す。重合体の高密度は0.40g/cm³であり、実施例1に比べ低かった。

【0034】比較例3

(A) 固体触媒成分の合成

攪拌機を備えた内容積200lのSUS製の槽を、窒素で置換した後、ヘキサン80l、テトラブトキシチタン1.8l(5.3モル)及びテトラエトキシシラン22l(99モル)を投入し、均一溶液とし室温で30分間攪拌を行った。次にブチルマグネシウムクロライドのブチルエーテル溶液(濃度2.0モル/l)53lを、槽内の温度を5℃に保ちながら3.5時間かけて徐々に滴下した。滴下終了後、室温で更に1時間攪拌した後室温で固液分離し、トルエン70lで3回洗浄を繰り返した。次にトルエン80l及びフタル酸ジイソブチル10l(37モル)を加え、95℃で1時間反応を行った。反応後固液分離し、トルエン70lで2回洗浄を行った。洗浄終了後、槽にトルエン80l、ブチルエーテル1.5l(8.9モル)、フタル酸ジイソブチル0.8

1 (3.0モル)及び四塩化チタン301 (273モル)を加え、95℃で3時間反応を行った。反応終了後、95℃で固液分離した後、同温度でトルエン701で2回洗浄を行った。洗浄終了後、さらに槽にトルエン801、ブチルエーテル1.51 (11.6モル)、フタル酸ジイソブチル0.81 (3.0モル)及び四塩化チタン151 (136モル)を加え、95℃で1時間反応を行った。反応終了後、95℃で固液分離した後、同温度でトルエン701で2回洗浄を行った。さらにn-ヘキサン701で2回洗浄を繰り返した後、乾燥して茶色の固体触媒成分12.6kgを得た。固体触媒成分にはチタン原子が2.1重量%、マグネシウム原子が2.1重量%、フタル酸エステルが6.3重量%含まれていた。

【0035】(B) 固体触媒成分の予備重合

上記固体触媒成分0.50kg、トリエチルアルミニウム0.635モルを用いた以外は実施例1(B)と同様に行い、予備重合体9.4kgを得た。

【0036】(C) 重合

上記予備重合体を用い実施例1(C)と同様な方法で重合を行った。その結果、重合槽の内温が急激に上がりそのために早急に重合を停止した。その時の重合槽には大きなポリマーの塊があった。

【0037】実施例2

(A) 固体触媒成分の予備重合

内容積2101の攪拌機付オートクレーブを窒素で置換した後、実施例1(A)で得られた触媒成分1.0kg、ブタン63.21、トリエチルアルミニウム0.366モルを投入した。温度を5℃に設定し、水素を全圧が3.5kg/cm²になるまで加え、更にエチレンを多孔質ポリマー物質に固定化された成分1g当り2.9g/g固定化成分・hrの割合で9.3g加えた。次いで水素を全圧が7.0kg/cm²になるまで加え、更にエチレンを多孔質ポリマー物質に固定化された成分1g当り13.3g/g固定化成分・hrの割合で46.6g加えた。反応終了後ブタンをフラッシュし、予備重合触媒10.0kgを得た。52.3g/g固定化成分のエチレンが予備重合され、その固有粘度[η]は2.2であった。

【0038】(B) 重合

上記予備重合触媒を用い、実施例1(C)と同様にエチレンとブテン-1のランダム共重合を実施した。その結果、触媒活性は、2,840,000g重合体/gチタン原子でこの重合体の密度は0.920、MFRは1.69g/10分、かさ密度は0.47g/cm³であり、重合体粉末の形状はほぼ球状で粒度分布の狭い流動性良好なものであった。また125μm以下の微細ポリマーは全く生成しなかった。

【0039】実施例3

(A) 固体触媒成分の予備重合

内容積2101の攪拌機付オートクレーブを窒素で置換した後、実施例1(A)で得られた触媒成分1.0kg、ブタン63.21、トリエチルアルミニウム0.375モルを投入した。温度を5℃に設定し、水素を全圧が3.5kg/cm²になるまで加え、さらにエチレンを2.8g/g固定化成分・hrの割合で58g加えた。反応終了後、ブタンをフラッシュし、予備重合触媒10.4kgを得た。50.1g/g固定化成分のエチレンが予備重合され、その固有粘度[η]は2.3であった。

【0040】(B) 重合

上記予備重合触媒を用い、実施例1(C)と同様に、エチレンとブテン-1のランダム共重合体を実施した。その結果、触媒活性は2,360,000g重合体/gチタン原子でこの重合体の密度は0.919、MFRは1.20g/10分、かさ密度は0.49g/cm³であり、重合体粉末の形状はほぼ球状で粒度分布の狭い流動性良好なものであった。また125μm以下の微細ポリマーは全く生成しなかった。

【0041】実施例4

(A) 固体触媒成分の予備重合

内容積2101の攪拌機付オートクレーブを窒素で置換した後、実施例1(A)で得られた固体触媒成分1.0kg、ブタン63.21、トリエチルアルミニウム0.366モル投入した。温度を5℃に設定し、水素を全圧が6.0kg/cm²になるまで加え、更にエチレンを2.8g/g固定化成分・hrの割合で42g加えた。次いで水素を全圧が13.0kg/cm²になるまで加え、更にエチレンを15.8g/g固定化成分・hrの割合で97g加えた。反応終了後、ブタンをフラッシュし、予備重合触媒19.1kgを得た。101g/g固定化成分のエチレンが予備重合され、その固有粘度[η]は1.4であった。

【0042】(B) 重合

上記予備重合触媒を用い、実施例1(C)と同様にエチレンとブテン-1のランダム共重合を実施した。その結果、触媒活性は2,080,000g重合体/gチタン原子でこの重合体の密度は0.921、MFRは1.50g/10分、かさ密度は0.49g/cm³であり、重合体粉末の形状はほぼ球状で粒度分布の狭い流動性良好なものであった。また125μm以下の微細ポリマーは全く生成しなかった。

【0043】実施例5

(A) 固体触媒成分の予備重合

内容積2101の攪拌機付オートクレーブを窒素で置換した後、実施例1(A)で得られた固体触媒成分1.0kg、ブタン63.21、トリエチルアルミニウム0.395モル投入した。温度を5℃に設定し、水素を全圧が1.5kg/cm²になるまで加え、更にエチレンを2.8g/g固定化成分・hrの割合で42g加えた。

〔0044〕(B)重合

【0045】比較例4

(A) 固体触媒成分の予備重合及び重合

(B) フィッシュアイの観察

[0 0 4 6]

【0047】

【表 1】

	予備重合体の 固有粘度 (dl/g)	触媒活性 (g・重合体/ g・アクリル原子)	密度 (g/m ³)	MFR (g/10分)	嵩密度 (g/m ³)	フィッシュアイの個数 (個/1 m ²)	125μm以下の微細ポリマーの比率 (重量%)	備考
実施例 1	2. 1	2, 580, 000	0. 920	1. 12	0. 48	3 6	0	
比較例 1	—	重合触媒不能	→	→	→	→	→	ポリマー塊あり
比較例 2	2. 3	1, 880, 000	0. 920	0. 91	0. 40	2 9	0	
比較例 3	—	重合触媒不能	→	→	→	→	→	ポリマー塊あり
実施例 2	2. 2	2, 840, 000	0. 920	1. 69	0. 47	2 5	0	
実施例 3	2. 3	2, 360, 000	0. 919	1. 20	0. 49	2 1	0	
実施例 4	1. 4	2, 080, 000	0. 921	1. 50	0. 49	2 0	0	
実施例 5	1. 8	2, 410, 000	0. 919	0. 72	0. 48	4 6	0	
比較例 4	測定不能	2, 290, 000	0. 920	0. 60	0. 46	2 0 0	0. 7	

【図面の簡単な説明】

40 【図1】本発明の理解を助けるためのフローチャート図である。このフローチャート図は本発明の実施態様の代表例であり、本発明は何らこれに限定されるものではない。

(A) 遷移金属成分

Ti(OR)₄, X_n, 0 < n ≤ 4

Si-O結合含有有機Si

有機多孔膜ポリマー

有機Mg

エステル化合物

エーテル化合物

TiCl₄

接触

還元

接触

予備重合

(B) 有機金属成分

有機Al

エチレン

有機Al

気相重合

エレンフィン重合体

メチル、エチル、プロピル、iso -プロピル、ブチル、iso -ブチル、アミル、iso -アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル、ドデシル等のアルキル基、フェニル、クレジル、キシリル、ナフチル等のアリール基、シクロヘキシル、シクロペンチル等のシクロアルキル基、プロベニル等のアリル基、ベンジル等のアラルキル基等が例示される。これらの化合物のうち炭素数2~18のアルキル基および炭素数6~18のアリール基が好ましい。特に炭素数2~18の直鎖状アルキル基が好ましい。2種以上の異なるOR¹基を有するチタン化合物を

用いることも可能である。Xで表わされるハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素が例示できる。特に塩素が好ましい結果を与える。具体的な化合物としては、エトキシチタニウムトリクロライド、ブトキシチタニウムトリクロライド、フェノキシチタニウムトリクロライド、ジブトキシチタニウムジクロライド、ジフェノキシチタニウムジクロライド、トリブトキシチタニウムクロライド、テトラエトキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラフェノキシチタン等が好適に使用できる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】本発明は、上記の予備重合した固体触媒成分及び有機アルミニウム化合物とよりなる触媒系を用いて気相中でオレフィンを単独重合または共重合を行うオレフィン重合体の製造法を提案するものである。オレフ*

* ィン重合体の密度は、0.900ないし0.970 g/cm³ 程度のものが得られる。特に好ましくは、密度0.915ないし0.935 g/cm³ のオレフィン重合体の製造法を提案するものである。さらに具体的な重合の態様を以下に示す。各触媒成分を重合槽に供給する方法としては、窒素、アルゴン等の不活性ガス、水素、エチレン、プロピレン等で水分のない状態で供給する以外は、特に制限すべき条件はない。予備重合した固体触媒成分、有機アルミニウム化合物は個別に供給してもよいし、あらかじめ接触させて供給してもよい。重合の条件は重合体が溶融する温度以下、好ましくは20～105℃、特に好ましくは40～95℃の温度範囲、常圧～40 kg/cm² の圧力の範囲で重合槽内でモノマーが液化しない条件で実施するのが好ましい。さらに該共重合では最終製品の溶融流動性を調節する目的で、水素を分子量調節剤として添加して重合するのが好ましい。また重合に際して混合ガス中に不活性ガスを共存させてもよいが、その割合が多すぎると生産性が低下する。

フロントページの続き

(72)発明者 古賀 英明

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内